



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

Veröffentlichungsnummer: 0 273 170
A1

(2)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 87116879.5

(51) Int. Cl. 4: C09D 5/44, C08G 59/66

(22) Anmeldetag: 16.11.87

(30) Priorität: 18.11.86 DE 3639488

(71) Anmelder: BASF Lacke + Farben
Aktiengesellschaft
Max-Winkelmann-Strasse 80
D-4400 Münster(DE)

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
06.07.88 Patentblatt 88/27

(72) Erfinder: Geist, Michael, Dr.
Rubensstrasse 251
D-4400 Münster(DE)
Erfinder: Fobbe, Helmut, Dr.
Liebigweg 5
D-4400 Münster(DE)
Erfinder: Clitura, Klaus, Dr.
25680 W. Twelve Mile Road Apartment 302
Southfield Michigan 48086(US)
Erfinder: Ott, Günther, Dr.
Von-Holte-Strasse 101 a
D-4400 Münster(DE)

(84) Benannte Vertragsstaaten:
ES

(54) Kathodisch abscheidbare wasserverdünnbare Überzugszusammensetzungen und Verfahren zur Herstellung von kathodisch abscheidbaren wasserverdünnbaren Bindemitteln.

(57) Die Erfindung betrifft kathodisch abscheidbare wasserverdünnbare Bindemittel, die mit Säuren neutralisierte über Ketimingroupen eingeführte primäre Aminogruppen enthalten. Die Bindemittel sind dadurch gekennzeichnet, daß sie hergestellt worden sind durch Umsetzung von

- (A) einem Epoxidgruppen enthaltenden Kunstharz mit
- (B) mindestens einer Verbindung, die neben einer gegenüber Epoxidgruppen reaktiven Mercapto-gruppe auch noch mindestens eine Ketimingroupe aufweist, und gegebenenfalls
- (C) weiteren modifizierenden Verbindungen, wie z.B. Monocarbonsäuren und/oder weiteren primären und/oder sekundären Aminen und anschließend mit einer Säure neutralisiert worden sind.

EP 0 273 170 A1

Kathodisch abscheidbare wasserverdünnbare Bindemittel, wasserverdünnbare Überzugszusammensetzungen und Verfahren zur Herstellung von kathodisch abscheidbaren wasser-verdünnbaren Bindemitteln

Die Erfindung betrifft kathodisch abscheidbare wasserverdünnbare Bindemittel, die mit Säuren neutralisierte über Ketimingroupen eingeführte primäre Aminogruppen enthalten.

Kathodisch abscheidbare wasserverdünnbare Bindemittel werden zur Herstellung von Elektrotauchlacken für die kationische Elektrotauchlackierung benötigt. Die kationische Elektrotauchlackierung ist ein vor 5 allem zum Grundieren häufig angewandtes Lackierverfahren, bei dem wasserverdünnbare kationische Gruppen tragende Kunstharze mit Hilfe von Gleichstrom auf elektrisch leitende Körper aufgebracht werden.

Es hat sich herausgestellt, daß die Anwesenheit von primären Aminogruppen in den Bindemittelmolekülen einen positiven Einfluß auf die Qualität der erhaltenen Beschichtungen hat.

Zur Einführung von primären Aminogruppen in die Bindemittelmoleküle wurde vorgeschlagen, Epoxid-10 gruppen enthaltende Kunstharze mit (Poly)ketiminen, die Hydroxylgruppen oder sekundäre Aminogruppen enthalten, umzusetzen und die primären Aminogruppen anschließend hydrolytisch freizusetzen (vgl. US-PS-3,947,339, US-PS-4,017,438, US-PS-4,104,147 und US-PS-4,148,772).

Die Einführung von primären Aminogruppen über Hydroxyl- oder sekundäre Aminogruppen enthaltende Ketiminderivate hat unter anderem den Nachteil, daß diese Ketiminderivate mit den Epoxidgruppen so 15 langsam abreagieren, daß störende Nebenreaktionen ablaufen können und im Reaktionsansatz nicht umgesetzte Ketiminderivate verbleiben. Diese nicht umgesetzten Ketiminderivate werden in der wäßrigen Phase zu niedermolekularen Aminen hydrolysiert, die die Eigenschaften der elektrisch abgeschiedenen und eingearbeiteten Überzüge negativ beeinflussen.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, verbesserte Bindemittel der eingangs genannten Art bereitzustellen.

Diese Aufgabe wird durch Bindemittel gelöst, die hergestellt worden sind durch Umsetzung von 20 (A) einem Epoxidgruppen enthaltenden Kunstharz mit
(B) mindestens einer Verbindung, die neben einer gegenüber Epoxidgruppen reaktiven Mercapto-gruppe auch noch mindestens eine Ketimingroupe aufweist und gegebenenfalls
(C) weiteren modifizierenden Verbindungen wie z.B. Monocarbonsäuren und/oder weiteren primären und/oder sekundären Aminen und anschließend mit einer Säure neutralisiert worden sind.

Als Komponente (A) können alle als Ausgangsstoffe für die Herstellung von kathodisch abscheidbaren, wasserverdünnbaren Bindemitteln geeigneten epoxidgruppenhaltigen Kunstharze verwendet werden (vgl. z.B. US-PS-3,947,399, US-PS-4,017,438, US-PS-4,104,147, US-PS-4,148,772 und EP 4090). Als Beispiele 30 seien gegebenenfalls modifizierte Polyglycidylether von Polyphenolen, Polyglycidylester, epoxidgruppenhaltige Polyacrylate und epoxidiertes Polybutadien genannt.

Bevorzugt werden als Komponente (A) aus Polyphenolen, vorzugsweise Bisphenol A, und Epihalohydinen hergestellte Polyglycidylether eingesetzt.

Besonders bevorzugt werden die gut bekannten modifizierten Polyglycidylether von Polyphenolen, 35 vorzugsweise Bisphenol A, eingesetzt. Besonders bevorzugt eingesetzte modifizierte Polyglycidylether von Polyphenolen, vorzugsweise Bisphenol A, sind die durch Umsetzung mit mindestens einer Verbindung, die eine oder mehrere, bevorzugt zwei, an aromatische und/oder (cyclo)aliphatische Molekülfragmente gebundene Hydroxylgruppen pro Molekül enthält, modifizierten Polyglycidylether von Polyphenolen (vgl. z.B. Deutsche Patentanmeldung P 36 18 157.9).

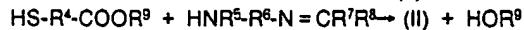
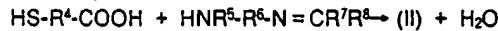
40 Als Komponente (B) werden Verbindungen eingesetzt, die neben einer gegenüber Epoxidgruppen reaktiven Mercapto-Gruppe auch noch mindestens eine Ketimingroupe aufweisen. Die Verbindungen können neben der Mercapto- und Ketimingroupe noch weitere funktionelle Gruppen enthalten, wenn diese Gruppen die Bindemittelsynthese nicht stören.

Als Komponente (B) werden bevorzugt Verbindungen der allgemeinen Formel
45 $HS-R^1-(N=CR^2R^3)_n$ (I),
in der R^1 für eine organische Gruppe, vorzugsweise eine Alkylengruppe, R^2 und R^3 für organische Gruppen, vorzugsweise Alkylgruppen mit 1 bis 4 C-Atomen, wobei R^2 und R^3 zusammen auch einen cycloaliphatischen Ring bilden können, und n für eine ganze Zahl ≥ 1 steht, eingesetzt. Diese Verbindungen können durch Ketiminisierung von Mercaptoverbindungen der allgemeinen Formel $HS-R^1-(NH_2)_n$ (R^1 steht für eine 50 organische Gruppe, vorzugsweise eine Alkylengruppe, n für eine ganze Zahl ≥ 1) mit Ketonen der allgemeinen Formel $O=CR^2R^3$ (R^2 und R^3 stehen für organische Gruppen, vorzugsweise Alkylgruppen mit 1 bis 4 C-Atomen, wobei R^2 und R^3 zusammen auch einen cycloaliphatischen Ring bilden können) leicht hergestellt werden. Erfindungsgemäße (B)-Komponenten können z.B. durch Umsetzung von 2-Mercapto-

thylamin mit Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon, Cyclohexanon, Cyclopentanon oder Acetophenon hergestellt werden. Bevorzugt wird Methylisobutylketon verwendet.

Weiter werden bevorzugt Verbindungen der allgemeinen Formel $HS-R^4-CO-NR^5-R^6-N=CR^7R^8$ (II) (R^4 steht für eine organische Gruppe, vorzugsweise eine Alkylengruppe, R^5 für eine organische Gruppe, R^6 vorzugsweise eine Alkylgruppe, oder für $-R^6-N=CR^7R^8$, R^6 für eine organische Gruppe, vorzugsweise für eine Alkylengruppe und R^7 und R^8 für organische Gruppen, vorzugsweise Alkylgruppen mit 1 bis 4 C-Atomen, wobei R^7 und R^8 zusammen auch einen cycloaliphatischen Ring bilden können) als Komponente (B) eingesetzt.

Verbindungen dieser Art können z.B. durch Umsetzung von Mercaptocarbonsäuren oder Mercaptocarbonsäureestern mit den entsprechenden Ketiminen nach den folgenden Reaktionsgleichungen hergestellt werden (die Reste R^4 bis R^8 haben dieselbe Bedeutung wie oben beschrieben):



R^9 steht für einen organischen Rest, vorzugsweise einen Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen.

Die in den obigen Reaktionsgleichungen aufgeführten Ketimine können durch Umsetzung der entsprechenden primär-sekundären Polyamine mit entsprechenden Ketonen nach gut bekannten Methoden leicht hergestellt werden. Als Beispiele für geeignete primär-sekundäre Polyamine seien Diethylentriamin, Dipropylentriamin, Dihexylentriamin und Hydroxyethylaminoethylamin genannt.

Die Komponenten (A) und (B) können entweder in solchen Mengenverhältnissen umgesetzt werden, daß das Reaktionsprodukt keine Epoxidgruppen mehr enthält oder daß das Reaktionsprodukt noch freie Epoxidgruppen enthält, die dann je nach gewünschten Produkteigenschaften noch für weitere Modifizierungsreaktionen, wie z.B. Umsetzung mit Monocarbonsäuren wie z.B. Fettsäuren oder Versaticsäure und/oder primären und/oder sekundären Aminen, wie z.B. Methylethanolamin oder Dikokosamin, genutzt werden können. Selbstverständlich können auch die im Reaktionsprodukt vorhandenen Hydroxylgruppen für weitere Modifizierungsreaktionen herangezogen werden.

Die erfindungsgemäßen Bindemittel können durch weitere allgemein bekannte Methoden in selbstvernetzende Systeme überführt werden und/oder zusammen mit Vernetzern wie z.B. blockierten Polyisocyanaten, Phenolharzen, Melaminharzen oder Verbindungen mit aktivierten Esterbindungen als fremdvernetzende Systeme eingesetzt werden.

Ein selbstvernetzendes System kann z.B. dadurch erhalten werden, daß das Bindemittel mit einem teilblockierten Polyisocyanat, das im Durchschnitt eine freie Isocyanatgruppe pro Molekül besitzt und dessen blockierte Isocyanatgruppen erst bei erhöhten Temperaturen entblockt werden, umgesetzt wird.

Schließlich wird das erhaltene Bindemittel unter Zugabe von wasserlöslichen Säuren (z.B. Ameisensäure, Milchsäure, Propionsäure ...) und unter Hydrolyse der Ketimingeruppen in Wasser dispergiert und nach gut bekannten Methoden zu einem wässrigen Elektrotauchlack weiterverarbeitet.

Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung von kathodisch abscheidbaren wasserverdünnbaren Bindemitteln, die mit Säuren neutralisierte über Ketimingeruppen eingeführte primäre Aminogruppen enthalten.

Dieses Verfahren zeichnet sich dadurch aus, daß

(A) ein Epoxidgruppen enthaltendes Kunstharz mit
(B) mindestens einer Verbindung, die neben einer gegenüber Epoxidgruppen reaktiven Mercaptogruppe auch noch mindestens eine Ketimingeruppe aufweist und gegebenenfalls noch mit
(C) weiteren modifizierenden Verbindungen, wie z.B. Monocarbonsäuren und/oder weiteren primären und/oder sekundären Aminen umgesetzt und das erhaltene Reaktionsprodukt mit einer Säure neutralisiert wird.

Die Reaktion des Epoxidharzes mit der Komponente (B) wird vorzugsweise bei Temperaturen zwischen 50 und 180°C durchgeführt und kann z.B. durch Zusatz von Zinnoctoat oder Ethyltriphenylphosphoniumjodid katalysiert werden. Die Reaktionsbedingungen sind so zu wählen, daß die blockierten primären Aminogruppen erst dann freigesetzt werden, wenn keine Möglichkeiten zur Bildung höhermolekularer Produkte mehr gegeben sind.

Die Erfindung betrifft auch wasserverdünnbare Überzugszusammensetzungen zur Herstellung von vorzugsweise kathodisch abgeschiedenen hitzhärtbaren Überzügen, deren Bindemittel zumindest zum Teil aus Bindemitteln bestehen, die mit Säuren neutralisierte über Ketimingeruppen eingeführte primäre Aminogruppen enthalten und die dadurch gekennzeichnet sind, daß die primären Aminogruppen enthaltenden Bindemittel hergestellt worden sind durch Umsetzung von

(A) einem Epoxidgruppen enthaltenden Kunstharz mit
(B) mindestens einer Verbindung, die neben einer gegenüber Epoxidgruppen reaktiven Mercaptogruppe auch noch mindestens eine Ketimingeruppe aufweist und gegebenenfalls

(C) weiteren modifizierenden Verbindungen, wie z.B. Monocarbonsäuren und/oder weiteren primären und/oder sekundären Aminen und anschließend mit einer Säure neutralisiert worden sind.

Die erfundungsgemäßen Überzugszusammensetzungen können neben dem Bindemittel noch weitere übliche Zusätze, wie z.B. Vernetzer, koaleszierende Lösemittel, Pigmente, oberflächenaktive Mittel, Vernetzungskatalysatoren, Antioxidantien, Füllstoffe, Antischaummittel usw. enthalten.

Die mit Hilfe der erfundungsgemäßen Bindemittel zubereiteten wasserverdünnbaren Überzugszusammensetzungen sind insbesondere für das kationische Elektrotauchlackierverfahren geeignet; sie können aber auch in konventionellen Beschichtungsverfahren eingesetzt werden. Als Beschichtungssubstrate können z.B. gegebenenfalls vorbehandelte Metalle, wie Eisen, Stahl, Kupfer, Zink, 10 Messing, Magnesium, Zinn, Nickel, Chrom und Aluminium, aber auch imprägniertes Papier und andere elektrisch leitende Substrate benutzt werden.

Die mit der Erfindung erzielten Vorteile bestehen insbesondere darin, daß die aus den erfundungsgemäßen Bindemitteln hergestellten Überzugszusammensetzungen einen im Vergleich zum Stand der Technik - geringeren Anteil an niedermolekularen Aminen aufweisen, was sich auf die Eigenschaften der 15 elektrisch abgeschle denen und eingearbeiteten Überzüge positiv auswirkt.

Die Erfindung wird in den folgenden Beispielen näher erläutert. Alle Angaben über Teile und Prozentsätze sind Gewichtsangaben, falls nicht ausdrücklich etwas anderes festgestellt wird.

20 Beispiel 1 -Darstellung eines Mercaptoalkylketimins

In einer geeigneten Reaktionsapparatur, bestehend aus Reaktionsgefäß, Röhreinrichtung und Wasserabscheider werden unter Inertgas 309 Teile trockenes Diethylentriamin in 400 Teilen Methylisobutylketon gelöst. Die Reaktionsvorlage wird langsam auf 145°C erhitzt, wobei sich unter Rückfluß innerhalb von 4 h 25 103 g Wasser im Abscheider sammeln. Die resultierende Ketiminlösung wird anschließend bei Raumtemperatur mit 325 Teilen 3-Mercaptopropionsäure versetzt. Unter Normaldruck werden bei 130 bis 160°C 51 g Wasser (94,4 % d.Th.) ausgekreist und die Mercaptoalkylketiminlösung mit Methylisobutylketon auf 80% angelöst. Aminäquivalentgewicht: 221 g/mol Amin.

30 Beispiel 2 -Darstellung eines Vernetzers I

Gemäß der DE-OS 27 01 002, Beispiel 1, wird ein geblockter Isocyanatvernetzer hergestellt, indem 218 Teile 2-Ethylhexanol langsam unter Rühren in einer Stickstoffatmosphäre zu 291 Teilen einer 80/20 35 Isomerenmischung von 2,4-/2,5-Toluylendiisocyanat gegeben werden, wobei die Reaktionstemperatur durch äußere Kühlung unter 38°C gehalten wird. Der Ansatz wird noch eine weitere halbe Stunde bei 38°C gehalten und dann auf 60°C erwärmt, wonach 75 Teile Trimethylolpropan und anschließend 0,08 Teile Dibutylzinndilaurat als Katalysator zugegeben werden. Nach einer exothermen Reaktion zu Beginn wird der Ansatz 1,5 Stunden bei 121°C gehalten, bis im wesentlichen die gesamten Isocyanatgruppen verbraucht 40 sind, was an dem Infrarotspektrum zu erkennen ist. Der Ansatz wird dann mit 249 Teilen Ethylenglykomo-noethylether verdünnt.

Beispiel 3 -Darstellung eines Vernetzers II

45 Gemäß der EP 57 389, Beispiel 1, wird ein Polyestervernetzer hergestellt. 109 Teile Pentaerythrit werden mit 474 Teilen Phthalsäureanhydrid in einem Reaktionsgefäß mit Rückflußkühler, Rührer, Innenthermometer und Gaseinleitung vermengt und unter Stickstoff auf 140°C aufgeheizt. Die Reaktion verläuft danach exotherm und wird durch Kühlen bei 160°C gehalten. Bei einer Säurezahl von 305 wird der Ansatz 50 gekühlt und mit 300 Teilen Methylisobutylketon versetzt. Bei 90°C werden langsam 231 Teile Butylenoxid zugetropft und der Ansatz bei der Temperatur gehalten, bis die Säurezahl auf Null gefallen ist.

Beispiel 4 -Herstellung einer Dispersion I

55 Ein Reaktor, der mit einer Heizeinrichtung, einem Rührer, einem Kühler, einem Thermometer und einem Stickstoffeinlaß ausgerüstet ist, wird mit 837 Teilen eines Bisphenol-A-Epoxidharzes mit einem Epoxidäquivalentgewicht von 188, 72 Teilen Xylol, 254 Teilen Bisphenol A und 3 Teilen Dimethylbenzyl-

min beschickt. Die Temperatur wird auf 130°C angehoben und die Reaktion durchgeführt, bis ein Epoxidäquivalentgewicht von 480 erreicht ist. Danach werden 300 Teile eines handelsüblichen Polycaprolactondiols mit dem Molekulargewicht von 535 und weitere 3 Teile Dimethylbenzylamin zugefügt. Die Reaktion wird bei 130°C weitergeführt, bis das Reaktionsgemisch ein Epoxidäquivalentgewicht von 1200 aufweist. Danach werden 1200 Teile des zuvor beschriebenen Vernetzers II zugesetzt. Durch externe Kühlung wird die Reaktionstemperatur auf 99°C gesenkt. Es werden 300 Teile des im Beispiel 1 beschriebenen Mercaptoalkylketimins sowie 66 Teile N-Methylethanolamin zudosiert, wobei die Reaktionstemperatur durch Kühlen unterhalb 110°C gehalten wird. Danach wird der Reaktionsansatz mit 137 Teilen Hexylmonoglykolether verdünnt, auf 90°C abgekühlt und ausgetragen. Es resultiert eine klare Harzlösung.

10 Inzwischen wird ein Dispergierbad aus 1485 Teilen entionisiertem Wasser, 26 Teilen Eisessig und 2 Teilen eines handelsüblichen Entschäumers vorbereitet, in das 2700 g der zuvor beschriebenen Harzlösung unter Röhren eingetragen werden. Man lässt das Dispergiergemisch zwei Stunden röhren, gibt dann weitere 1825 Teile entionisiertes Wasser zu. Es resultiert eine niederviskose Dispersion mit einem experimentell ermittelten Feststoffgehalt von 36,0 %.

15

Beispiel 5 -Herstellung einer Dispersion II

In einer geeigneten Reaktionsapparatur werden 2000 Teile eines handelsüblichen Bisphenol-A-Epoxidharzes (Epoxidequivalentgewicht 500), 116 Teile Xylol, 262 Teile Dodecylphenol und 314 Teile Dimethylbenzylamin bei 130°C so lange umgesetzt, bis ein Epoxidequivalentgewicht von 1100 erreicht wird. Danach werden bei 110°C 270 Teile Xylol, 145 Teile Hexylglykol und 160 Teile Diethanolamin zugegeben, nach weiteren 15 Minuten 100 Teile des in Beispiel 1 beschriebenen Mercaptoalkylketimins sowie 200 Teile Butylglykol und 350 Teile Isobutanol. Man lässt den Reaktorinhalt 60 min bei 100°C abreagieren, kühlt auf 90°C und trägt die klare Harzlösung aus.

1120 Teile der warmen Harzlösung werden in ein Dispergierbad, zusammengesetzt aus 752 Teilen entionisiertem Wasser, 350 Teilen des in Beispiel 3 beschriebenen Vernetzers II, 2 Teilen eines handelsüblichen Entschäumers und 13 Teilen Eisessig eingetragen. Nach zwei Stunden Röhren werden weitere 960 Teile entionisiertes Wasser zugegeben. Man erhält eine niederviskose Dispersion mit einem experimentell bestimmten Festkörper von 36,8 %.

Zubereitung der Elektrotauchbäder und Abscheidung von Lackfilmen

35 In einem geeigneten Gefäß werden 1675 Teile entionisiertes Wasser vorgelegt und mit 25 Teilen 10%iger Essigsäure versetzt. In diese Lösung werden 2279 Teile der Bindemitteldispersion und 775 Teile der in der EP 102 501 B 1 (Beispiel 7) beschriebenen Pigmentpaste eingerührt und mit 246 Teilen entionisiertem Wasser aufgefüllt. Vor den Abscheidungen werden die Lackbäder 3 Tage unter Röhren gealtert.

40 Die Abscheidung der Lackfilme erfolgt bei 300 V während 2 Minuten auf zinkphosphatierten Stahlblechen, die als Kathode geschaltet werden. Nach der üblichen Nachbehandlung werden die Filme bei 180°C während 20 Minuten eingearbeitet.

45

50

55

Abscheideergebnis

5	Bad	I	II
10	Schichtdicke (μ m)	20	23
10	bei Spannung (V)	300	370
15	Verlauf*	1,0	1,5
15	Kraterbewertung*	0,5	0,5
20	Gitterschnitt*	0	0
20	Reverse Impact (inch pounds)	80	80
25	L (Bad)**	1,11	1,06

20 * 0 = bester Wert
 25 5 = schlechtester Wert

25 ** Leitfähigkeit des Lackbades in $10^{-9} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$

Ansprüche

30 1. Kathodisch abscheidbare wasserverdünnbare Bindemittel, die mit Säuren neutralisierte über Ketimingroupen eingeführte primäre Aminogruppen enthalten, dadurch gekennzeichnet, daß sie hergestellt worden sind durch Umsetzung von
 (A) einem Epoxidgruppen enthaltenden Kunstharz mit
 35 (B) mindestens einer Verbindung, die neben einer gegenüber Epoxidgruppen reaktiven Mercaptogruppe auch noch mindestens eine Ketimingroupe aufweist und gegebenenfalls
 (C) weiteren modifizierenden Verbindungen, wie z.B. Monocarbonsäuren und/oder weiteren primären und/oder sekundären Aminen
 und anschließend mit einer Säure neutralisiert worden sind.

40 2. Wasserverdünnbare Überzugszusammensetzungen zur Herstellung von vorzugsweise kathodisch abgeschiedenen hitzhärtbaren Überzügen, deren Bindemittel zumindest zum Teil aus Bindemitteln bestehen, die mit Säuren neutralisierte über Ketimingroupen eingeführte primäre Aminogruppen enthalten, dadurch gekennzeichnet, daß die Bindemittel hergestellt worden sind durch Umsetzung von
 (A) einem Epoxidgruppen enthaltenden Kunstharz mit
 45 (B) mindestens einer Verbindung, die neben einer gegenüber Epoxidgruppen reaktiven Mercaptogruppe auch noch mindestens eine Ketimingroupe aufweist und gegebenenfalls
 (C) weiteren modifizierenden Verbindungen, wie, z.B. Monocarbonsäuren und/oder weiteren primären und/oder sekundären Aminen
 und anschließend mit einer Säure neutralisiert worden sind.

50 3. Bindemittel oder Überzugszusammensetzungen nach den Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente (A) ein aus einem Polyphenol, vorzugsweise Bisphenol A, und einem Epihalohydrin hergestellter Polyglycidylether, eingesetzt worden ist.

55 4. Bindemittel oder Überzugszusammensetzungen nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente (A) ein modifizierter Polyglycidylether, vorzugsweise ein durch Umsetzung mit mindestens einer Verbindung, die eine oder mehrere, bevorzugt zwei, an aromatische und/oder (cyclo)aliphatische Molekülfragmente gebundene Hydroxylgruppen pro Molekül enthält, modifizierter Polyglycidylether, eingesetzt worden ist.

5. Bindemittel oder Überzugszusammensetzungen nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente (B) Verbindungen der allgemeinen Formel
 $HS-R^1-(N=CR^2R^3)_n$ (I),
 in der R^1 für eine organische Gruppe, vorzugsweise eine Alkylengruppe, R^2 und R^3 für organische Gruppen,
 5 vorzugsweise Alkylgruppen mit 1 bis 4 C-Atomen, wobei R^2 und R^3 zusammen auch einen cycloaliphatischen Ring bilden können, und n für eine ganze Zahl ≥ 1 steht, eingesetzt worden sind.

6. Bindemittel oder Überzugszusammensetzungen nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente (B) Verbindungen der allgemeinen Formel
 $HS-R^4-CO-NR^5-R^6-N=CR^7R^8$ (II),
 10 in der R^4 für eine organische Gruppe, vorzugsweise eine Alkylengruppe, R^5 für eine organische Gruppe, vorzugsweise eine Alkylgruppe, oder für $-R^6-N=CR^7R^8$, R^6 für eine organische Gruppe, vorzugsweise für eine Alkylengruppe und R^7 und R^8 für organische Gruppen, vorzugsweise Alkylgruppen mit 1 bis 4 C-Atomen, wobei R^7 und R^8 zusammen auch einen cycloaliphatischen Ring bilden können, stehen, eingesetzt worden sind.

15 7. Verfahren zur Herstellung von kathodisch abscheidbaren wasserverdünnbaren Bindemitteln, die mit Säuren neutralisierte über Ketimingroupen eingeführte primäre Aminogruppen enthalten, dadurch gekennzeichnet, daß
 (A) ein Epoxidgruppen enthaltendes Kunsthars mit
 (B) mindestens einer Verbindung, die neben einer gegenüber Epoxidgruppen reaktiven Mercaptogruppe
 20 auch noch mindestens eine Ketimingroupe aufweist und gegebenenfalls noch mit
 (C) weiteren modifizierenden Verbindungen, wie z.B. Monocarbonsäuren und/oder weiteren primären und/oder sekundären Aminen,
 umgesetzt und das erhaltene Reaktionsprodukt mit einer Säure neutralisiert wird.

25

30

35

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 87 11 6879

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE									
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.4)						
A	EP-A-0 198 783 (INMONT CORP.) ---		C 09 D 5/44						
A, D	US-A-4 017 438 (R.D. JERABEK) ---		C 08 G 59/66						
A	US-A-4 252 703 (H.-P. PATZSCHKE) ---	—							
A	FR-A-2 329 727 (BASF) ---								
A	FR-A-1 132 035 (DE BATAAFSCHE PETROLEUM) -----								
RECHERCHIERTE SACHGEBiete (Int. Cl.4)									
C 09 D C 08 G									
<p>Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt</p> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 33%;">Recherchenort</td> <td style="width: 33%;">Abschlußdatum der Recherche</td> <td style="width: 34%;">Prüfer</td> </tr> <tr> <td>DEN HAAG</td> <td>03-03-1988</td> <td>GIRARD Y.A.</td> </tr> </table>				Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	DEN HAAG	03-03-1988	GIRARD Y.A.
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer							
DEN HAAG	03-03-1988	GIRARD Y.A.							
<p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</p> <p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur</p> <p>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmelde datum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>									